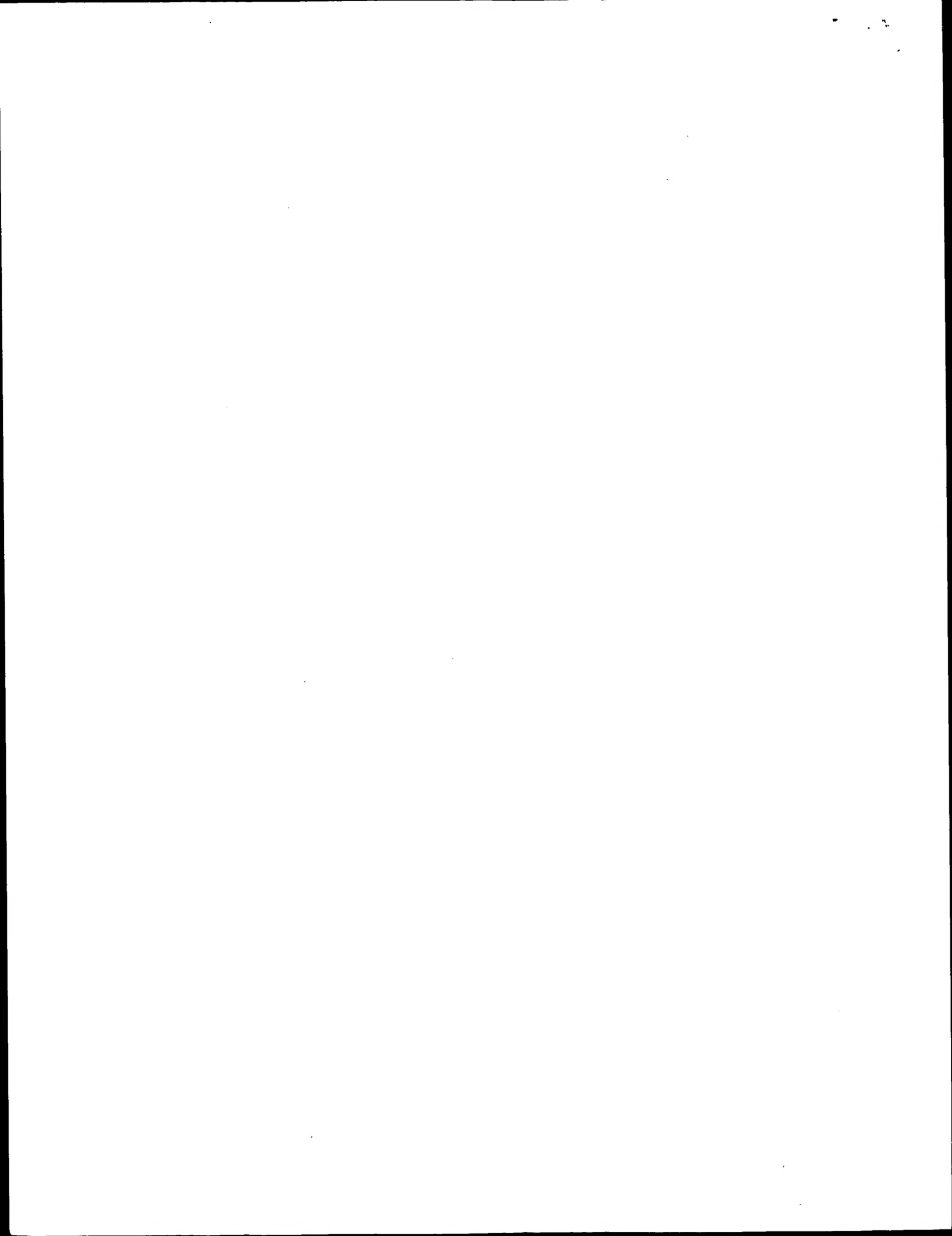


L8 ANSWER 3 OF 4 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
PI JP 05115783 A 19930514 (199324)\* 7p B01J027-198 <--  
AN 1993-190871 [24] WPIDS  
AB JP 05115783 A UPAB: 19931116

Hydrated  $\text{VOPO}_4$  is prepd. by reacting pentavalent vanadium cpd. and phosphoric acid in an aq. medium. The hydrated  $\text{VOPO}_4$  is sepd., treated with alcohol (pref. EtOH), and reduced to a tetravalent vanadium cpd. in an organic medium (pref. isobutanol or a mixt. of isobutanol and benzylalcohol). The tetravalent vanadium cpd. is sepd. dried, and fired. The tetravalent vanadium cpd. provides specific X-ray diffraction pattern assigned to  $(\text{VO})_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_9$  where the intensity of a peak corresp. to 0.57 nm lattice spacing is at least 5 times larger than that of a peak corresp. to 0.29 nm lattice spacing.

USE/ADVANTAGE - Used to produce maleic anhydride from butane at a higher yield, e.g., 96.8% of butane conversion and 58.6% of maleic anhydride yield at 420 deg.C  
Dwg.0/2



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-115783

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
B01J 27/198  
C07D307/60

識別記号 庁内整理番号  
Z 6750-4G  
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

(21)出願番号 特願平3-277551

(22)出願日 平成3年(1991)10月24日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 神保 隆志

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 清浦 忠光

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 小暮 靖雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無水マレイン酸製造用触媒およびその製造法

## (57)【要約】

【目的】 ブタンから無水マレイン酸を製造するための、無水マレイン酸収率の高い触媒、およびその製造法を提供する。また、上記の触媒を用いた無水マレイン酸の製造法を提供する。

【構成】 5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOPO<sub>3</sub>、水和物を形成し、水性媒体から上記VOPO<sub>3</sub>、水和物を回収し、該VOPO<sub>3</sub>、水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOPO<sub>3</sub>、水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することを特徴とする、無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【効果】 従来の触媒に比べ、無水マレイン酸収率が高い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOPO<sub>4</sub>水和物を形成し、水性媒体から上記VOPO<sub>4</sub>水和物を回収し、該VOPO<sub>4</sub>水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOPO<sub>4</sub>水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することを特徴とする、無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項2】 前処理に使用するアルコールがエタノールである請求項1記載の無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項3】 該VOPO<sub>4</sub>水和物を還元するための有機媒体がイソブタノールである請求項1または請求項2記載の無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項4】 該VOPO<sub>4</sub>水和物を還元するための有機媒体がイソブタノールとベンジルアルコールの混合物である請求項1または請求項2記載の無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項5】 バナジウムおよび燐を含有し、(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に帰属されるX線回折ピークを示し、かつ面間隔0.57nmのX線回折ピークの強度が面間隔0.29nmのX線回折ピークの強度の5倍以上であるような結晶性化合物からなる触媒前駆体を乾燥、焼成することを特徴とする、無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項6】 5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOPO<sub>4</sub>水和物を形成し、水性媒体から上記VOPO<sub>4</sub>水和物を回収し、該VOPO<sub>4</sub>水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOPO<sub>4</sub>水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収して触媒前駆体とする請求項5記載の無水マレイン酸製造用触媒の製造法

【請求項7】 5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOPO<sub>4</sub>水和物を形成し、水性媒体から上記VOPO<sub>4</sub>水和物を回収し、該VOPO<sub>4</sub>水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOPO<sub>4</sub>水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することにより製造される無水マレイン酸製造用触媒

【請求項8】 ブタンから無水マレイン酸を製造する方法において、5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOPO<sub>4</sub>水和物を形成し、水性媒体から上記VOPO<sub>4</sub>水和物を回収し、該VOPO<sub>4</sub>水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOPO<sub>4</sub>水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することにより製造された触媒

を使用することを特徴とする無水マレイン酸の製造法  
【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブタンを酸化して無水マレイン酸を製造するための触媒およびその製法に関する。また、本発明は新規な触媒を用いる無水マレイン酸の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、無水マレイン酸収率の高いバナジウム、燐含有触媒およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】n-ブタンを含酸素ガスで酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、触媒としてバナジウムと燐の化合物が用いられる。触媒として有効なバナジウムと燐の化合物は、(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の組成を持つ結晶状化合物であることが知られている。(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>で表される化合物を熱分解することにより、容易に得られる。

【0003】(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を含有する触媒の製造方法としては、今までにさまざまなものが提案されているが、そのほとんどは(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を経由するものである。(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造の間には密接な関係があり、(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結晶の性質が(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結晶の性質、ひいては触媒性能に大きく影響する。今までに提案された触媒の製造方法は、例えば、B.K. Hodnett, ed., Catalysis Today, Vol. 1, No. 5 (1987)にまとめられている。

【0004】代表的な触媒製造方法のひとつは、水性媒体中で塩酸、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等の還元剤で5価バナジウム化合物を4価バナジウム化合物に還元し、該還元の前または後でバナジウム化合物と燐酸とを反応させて触媒前駆体である(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を生成させるものである。例えば、特開昭53-146992号には、水性媒体中で五酸化バナジウムを塩酸で還元し、得られた4価バナジウム化合物を燐酸と反応させる方法が記載されている。

【0005】水性媒体を用いる他の例として、特開昭58-151313号には水熱合成による触媒調製法が開示されている。ここに記載された方法によれば、燐酸とヒドラジンの混合水溶液中で五酸化バナジウムを加熱、還元し、さらに得られた溶液を水熱合成して触媒前駆体を生成させる。

【0006】他の触媒製造方法としては、5価バナジウム化合物を有機媒体中で少なくともその一部を4価バナジウム化合物に還元し、得られた4価バナジウム化合物を燐酸と反応させて触媒前駆体である(VO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を合成する方法が知られている。米国特許第4132670号には、5価バナジウム化合物をイソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、n-アミルアルコール等のアルコール中で還元

し、得られた4価バナジウム化合物を燐酸と反応させる方法が開示されている。このような有機媒体中での還元操作によって製造された触媒は、水性媒体中での還元操作によって製造された触媒よりも一般的に比表面積が大きく、ブタンとの反応活性が高いといわれている。

【0007】有機媒体を用いる触媒製造方法として、VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を還元して触媒前駆体である(VO)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を合成する方法が公知である。特開昭58-84045号にはイソブチルアルコール等のアルコール中でVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を還元する方法が開示されている。

【0008】VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびその水和物は層状化合物として知られており、その層間に種々の分子またはイオンをインターカレーションにより挿入することができる。例えば、Johnson, et al., Inorg. Chem., Vol. 21, p3820 (1982) にはビリジン類をインターカレーションする例が、また、Johnson, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 22, p412 (1983) および米国特許第4376709号には種々の金属イオンをインターカレーションする例が示されている。しかし、このようにして得られた層間化合物を無水マレイン酸製造触媒の調製に使用することは、何等の示唆もされていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような方法で調製された触媒に比べて、より無水マレイン酸収率の高い触媒を提供するものである。さらに詳しくは、本発明はVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を還元して触媒前駆体である(VO)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を合成する方法において、従来の製法による触媒よりも無水マレイン酸収率の高い触媒を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を形成し、水性媒体から上記VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を回収し、該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することによって特徴とする、無水マレイン酸製造用触媒の製造法である。

【0011】また、本発明は、5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を形成し、水性媒体から上記VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を回収し、該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することにより製造される無水マレイン酸製造用触媒である。

【0012】さらに、本発明は、5価バナジウム化合物および燐酸を水性媒体に導入し、該水性媒体中でVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を形成し、水性媒体から上記VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和

物を回収し、該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物をアルコールと接触せしめて前処理を行い、しかるのちに該VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を有機媒体中で還元して4価バナジウム化合物とし、該4価バナジウム化合物を回収、乾燥、焼成することにより製造された触媒を使用することを特徴とする無水マレイン酸の製造法である。

【0013】本発明において使用されるVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物は、五酸化バナジウム化合物を燐酸中で加熱還流することにより得られる。燐酸はバナジウムに対して過剰に使用される。燐酸使用量に特に上限はないが、必要以上の燐酸を使用するのは不経済であるので、通常仕込バナジウム1モルに対して、1.5~20モルの燐酸を使用する。加熱還流時間は1hr以上、好ましくは5hr以上で、特に上限はない。加熱還流後、得られた沈澱を濾過するとVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物が得られる。

【0014】本発明においては、VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を還元する前に、アルコールと接触させて前処理を行う。簡単には、常温でアルコール中にVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物を加え、攪拌することにより前処理が行われる。前処理に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール等が上げられるが、特にエタノールが好ましい。VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物のアルコールによる処理時間は1hr以上、好ましくは1日以上で、特に上限はない。VOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物は層状の化合物であるが、アルコールによる前処理を行うことにより、その面間隔が変化する。この面間隔の変化はX線回折によって検出することができる。面間隔の変化の方向および大きさは、使用するアルコールの種類によって異なる。前処理工程においては、必要に応じてZn, Bi, Cu, Li, Co, Cd, Ni, Zr, Mg, Hf, Fe, Ti, Sb, La, Ce, W, Si, B, Mo, Nb等の助触媒成分の添加を行うことができる。アルコール中に目的とする助触媒成分の化合物を溶解し、前記の条件で前処理を行えば良い。

【0015】前処理を終えたVOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、水和物は濾過によってアルコールから分離された後、有機媒体中で還元される。還元剤として使用される有機媒体は前処理に使用されるアルコールと同じものでもよく、異なってもよい。該有機媒体としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール類、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒ

ドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。これらの有機媒体は、単独、あるいは2種以上の組合せで使用される。中でも一級アルコールないし二級アルコールの使用が好ましい。特に、イソブタノール、またはイソブタノールとベンジルアルコールの混合物を使用するのが好ましい。還元工程においては、前処理を終えた $\text{VOPO}_3$ 、水和物を有機媒体中で加熱還流下、生成する水を共沸除去しながら還元する。還元が完了し、生成する水がほとんどなくなったら、冷却、濾過により、生成した触媒前駆体を回収する。

【0016】本発明の方法で製造した触媒前駆体は $(\text{VO})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ を主成分とするが、その結晶形態は他の製法によるものとは異なる。 $(\text{VO})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ は、面間隔

0.572 nm (±0.003 nm、以下同じ)  
0.453  
0.368  
0.330  
0.312  
0.294  
0.279  
0.266

付近にX線回折ピークを示すが、0.57 nmと0.29 nmのピークの相対強度が触媒調製法によって大きく異なることが知られている。有機媒体中でバナジウム化合物を還元する方法についてみると、米国特許第4132670号にあるように5価バナジウム化合物を有機媒体中で還元し、得られた4価バナジウム化合物を燐酸と反応させる方法で調製される触媒前駆体では面間隔0.29 nmのピークが相対的に大きく、最初に $\text{VOPO}_3$ を合成してからこれを還元する方法で得られた触媒前駆体は面間隔0.57 nmのピークが相対的に大きい。しかし、本発明の方法ではさらに面間隔0.57 nmのピークの相対強度が大きなものが得られる。本発明の方法によらず、 $\text{VOPO}_3$ 、水和物を前処理なしで還元した場合は、面間隔0.57 nmのX線回折ピークの強度は面間隔0.29 nmのX線回折ピークの強度の1~5倍程度であるが、本発明の方法により得られた触媒前駆体では、5倍以上、通常5~30倍である。すなわち、アルコールによる前処理を行うことにより、触媒前駆体の各結晶面の成長の様子が変わってくる。なお、ここでいうピーク強度とはピーク全体の積分強度を意味する。

【0017】有機媒体から回収された触媒前駆体は公知の方法で乾燥、焼成、活性化される。焼成、活性化に用いられるガスは空気、窒素、空気と窒素の混合ガス、n-ブタンと空気の混合ガス、n-ブタンと窒素の混合ガス等である。焼成、活性化温度は400~600℃の範囲である。触媒の形状はタブレット、リング、球、微小球(流動床触媒)、押出し品等、特に制限はない。成形法は圧縮成形、押出し成形、噴霧乾燥造粒等、公知の方

法で行うことができる。

【0018】本発明で得られた触媒をn-ブタンから無水マレイン酸を製造する反応に用いることにより、無水マレイン酸を効率よく製造することができる。

【0019】反応原料はn-ブタンのみからなっているも良いが、イソブタン、ブテン類、プロパン、ペンタン類等を少量含んでいても差し支えない。n-ブタンから無水マレイン酸を製造する反応は、固定床あるいは流動床の反応器を用いて行うことができる。反応に当っては、通常、原料のn-ブタンを空気と混合するが、空気の代わりに空気と不活性ガスの混合ガス、あるいは酸素と不活性ガスの混合ガスを用いることもできる。n-ブタン濃度は1~5%、好ましくは2~4%の範囲である。一般的に、全ガス量一定でn-ブタン濃度を上げていくと、同一n-ブタン転化率を得るために必要な温度は上昇する。また、n-ブタン濃度が高くなるほど爆発の危険性が大きくなるが、流動床反応器の方が固定床反応器よりも高いn-ブタン濃度が許容される。その他、n-ブタン濃度が高いほど反応器出口流出ガス中の無水マレイン酸濃度が高くなり、後段での回収が容易になる。工業的な無水マレイン酸製造設備においては、以上のような点を考慮して反応ガス中のn-ブタン濃度が決定される。この混合ガスを触媒1 kg、1時間あたりのn-ブタンフィード量として0.01~0.5 kg、好ましくは0.02~0.2 kgで反応器に供給する。ブタンの酸化反応は一般に300~500℃で行われる。反応圧力は減圧、常圧、加圧いづれでも良いが、一般的には常圧付近で行う。

【0020】

【実施例】以下に、本発明の効果を実施例により説明する。

実施例1

原料となる $\text{VOPO}_3$ 、水和物をJohnson, et al, Inorg. Chem., Vol. 21, p3820 (1982)の方法に従って製造した。攪拌装置付き丸底フラスコ内で五酸化バナジウム20.0 g、85%燐酸190 g、および純水490 mlを混合し、攪拌しながら16 hr加熱還流した。得られた黄色沈澱を濾過し、少量の純水で洗浄後、乾燥した。X線回折により $\text{VOPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成していることを確認した。得られた $\text{VOPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のうち10 gをエタノール200 ml中に分散し、ときどき攪拌しながら室温で11日間前処理を行なった。前処理後、沈澱を濾過、回収し、次いで乾燥して触媒中間体Aを得た。

【0021】イソブタノール60 ml、ベンジルアルコール40 mlからなる混合アルコール溶液中に触媒中間体A 8.4 gを添加し、次いで常圧で加熱還流し、生成した水を共沸で除去しながら2 hr還流、攪拌を続けた。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、得られた触媒前駆体を濾別し、次いで乾燥した。乾燥により得られた

触媒前駆体のX線回折測定結果を図1. に示す。面間隔0.57nmのX線回折ピーク(15.4°)の強度は面間隔0.29nmのX線回折ピーク(30.3°)の強度の8.9倍であった。得られた乾燥品を窒素気流中、500℃で3hr焼成し、次いで乳鉢で粉碎してふるい分けしたもののうち粒径が350~700 $\mu$ mの部分を採用した。

【0022】上記のようにして得た触媒1.5gをガラス製固定床流通式反応器に充填し、2%*n*-ブタン/空気混合ガス50ml/minを流して反応を行なった。10 未反応ブタンはガスクロマトグラフで分析した。生成した無水マレイン酸は滴定法により定量した。反応温度を10℃ずつ変化させて活性試験を行い、無水マレイン酸収率が最も高くなるものの周囲でデータを採取した。結果を第1表に示した。

#### 【0023】実施例2

エタノールによる前処理を行なったのが7日間である他

は実施例1.と同様にして触媒を調製した。途中で得られた触媒前駆体のX線回折測定結果は実施例1.と同様で、面間隔0.57nmのX線回折ピーク(15.4°)の強度は面間隔0.29nmのX線回折ピーク(30.3°)の強度の18.8倍であった。触媒の活性試験を実施例1.と同じ方法で行ない、その結果を第1表に示した。

#### 【0024】比較例1

エタノールによる前処理を行なわなかった他は実施例1.と同様にして触媒を調製した。途中で得られた触媒前駆体のX線回折測定結果を図2.に示す。面間隔0.57nmのX線回折ピーク(15.4°)の強度は面間隔0.29nmのX線回折ピーク(30.3°)の強度の3.6倍であった。触媒の活性試験を実施例1.と同じ方法で行ない、その結果を第1表に示した。

#### 【0025】

#### 【表1】

第1表

	反応温度 [℃]	ブタン 転化率 [%]	無水マレイ ン酸収率 [mol %]
実施例1	410	90.6	57.8
	420	96.8	58.6
	430	98.5	54.3
実施例2	440	83.9	53.1
	450	89.8	55.6
	460	95.7	54.5

#### 【0026】

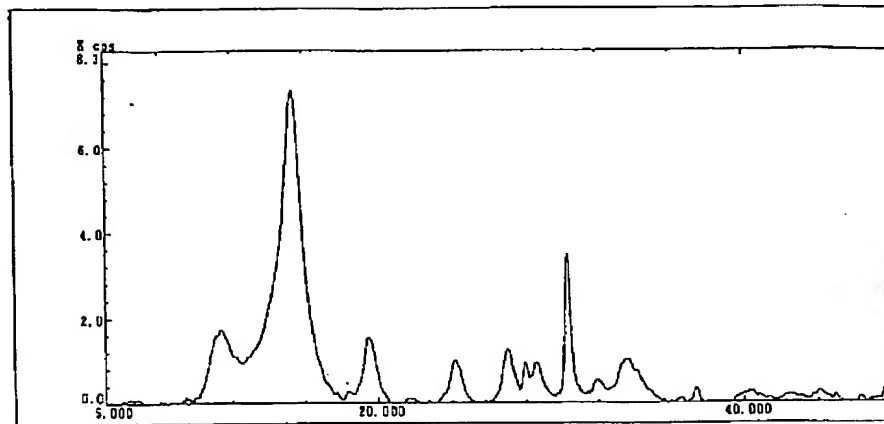
【発明の効果】本発明の方法により得られた触媒は、従来の触媒に比べ無水マレイン酸収率が高く、その工業的価値はきわめて大きいといえる。

#### 【図面の簡単な説明】

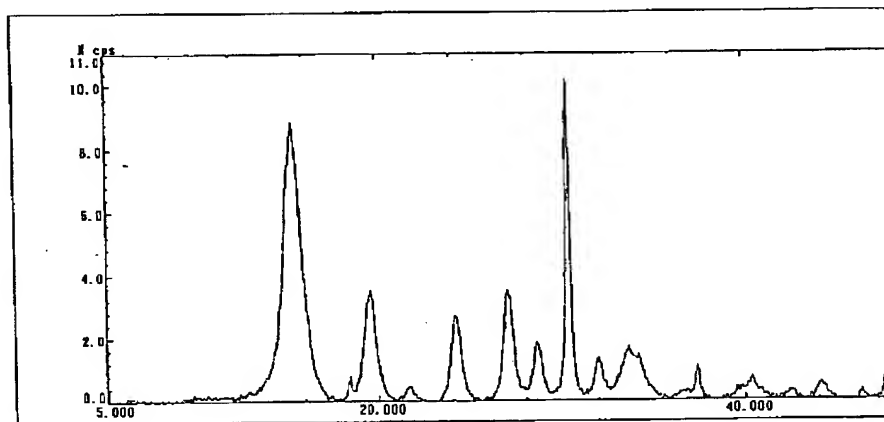
【図1】 実施例1.の方法により調製された触媒前駆体のX線回折図である。

【図2】 比較例1.の方法により調製された触媒前駆体のX線回折図である。

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 4 年 5 月 2 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 5】

【表 1】



第 1 表

	反応温度 [°C]	ブタン 転化率 [%]	無水マレイ ン酸収率 [mol %]
実施例 1	4 1 0	9 0. 6	5 7. 8
	4 2 0	9 6. 8	5 8. 6
	4 3 0	9 8. 5	5 4. 3
実施例 2	4 4 0	8 3. 9	5 3. 1
	4 5 0	8 9. 8	5 5. 6
	4 6 0	9 5. 7	5 4. 5
比較例 1	4 4 0	8 0. 6	4 8. 0
	4 5 0	8 7. 5	4 9. 2
	4 6 0	9 2. 6	4 8. 5

---

フロントページの続き

(72)発明者 金谷 一雄  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 東圧化学株式会社内

(72)発明者 王 金カイ  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 東圧化学株式会社内

